



11

# Offenlegungsschrift 26 13 787

21

Aktenzeichen:

P 26 13 787.1

22

Anmeldetag:

31. 3. 78

23

Offenlegungstag:

21. 10. 78

24

Unionspriorität:

22 23 21

7. 4. 75 Großbritannien 14145-75

25

Bezeichnung:

Verfahren zum Bilden eines schützenden Films auf einer gegen Koksbildung anfälligen Substratoberfläche

26

Anmelder:

The British Petroleum Co., Ltd., London

27

Vertreter:

Wirth, P., Dipl.-Ing.; Dannenberg, G.E.M., Dipl.-Ing.;  
Schmied-Kowarzik, V., Dr.; Weinhold, P., Dr.; Gudel, D., Dr.;  
Pat.-Anwälte, 6000 Frankfurt

28

Erfinder:

Brown, David Emmerson; Clark, John Trevor Kent; Weybridge;  
McCarroll, John James, Camberley;  
Sims, Malcolm Leslie, Hersham, Walton-on-Thames;  
Surrey (Großbritannien)

## PATENTANWÄLTE

Dipl.-Ing. P. WIRTH · Dr. V. SCHMIED-KOWARZIK

Dipl.-Ing. G. DANNENBERG · Dr. P. WEINHOLD · Dr. D. GÜDEL

TELEFON (0611) 281134  
2870146 FRANKFURT/M.  
GR. ESCHENHEIMER STR. 39SK/SK  
BP Case GRD. 3860

Eingegeben Blindprägung mit Kopf (Japan) 74

The British Petroleum Company Limited  
 Britannic House, Moor Lane,  
 London EC2Y 9EU / England

---

Verfahren zum Bilden eines schützenden Filmes auf  
 einer gegen Koksbildung anfälligen Substratoberfläche

---

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur  
 Bildung eines schützenden Oberflächenfilmes auf der inneren  
 Oberfläche von Reaktorrohren und -schlangen.

Rohre bzw. Leitungen und Schlangen, die in Reaktionssystemen  
 mit einem kohlenstoffhaltigen Material bei hoher Temperatur  
 verwendet werden, z.B. in der Kohlenwasserstoffumwandlung durch  
 thermisches Cracken, unterliegen leicht einer Verkokung und  
 Carburierung ("carburisation"). Diese Reaktionen werden oft  
 nicht nur zur Herstellung von Olefinen, insbesondere Äthylen,  
 durch Cracken und von Motortreibstoffen aus Erdölquellen durch  
 Umwandlung schwerer Beschickungen, sondern auch zur Erzielung  
 von Produkten, wie Vinylchlorid, aus Dichloräthan, verwendet.  
 Unweigerlich werden diese Reaktionen von einer Koksbildung innerhalb  
 der Crackrohre begleitet, was zu einem eingeschränkten Fluß  
 des Reaktionsmaterials und einer verminderten Wärmeübertragung

vom Rohrmittel zum Verfahrensgas führt. Dies erfordert die Erhöhung der Rohrmitteltemperatur, um eine konstante Gastemperatur und Produktionsgeschwindigkeit aufrechtzuerhalten. Daher erhöht sich die Rohrmitteltemperatur mit fortschreitender Koks-bildung, was die Ausbeute pro Zeiteinheit des betriebenen Reaktors einschränkt. Wenn die Metalltemperatur der / <sup>Schlange</sup> den für ein sicheres Arbeiten zulässigen Maximalwert erreicht, wird der Betrieb zum Entkoken mit dem damit verbundenen Produktionsverlust abgestellt. Die Koks-bildung bewirkt auch Schäden auf der inneren Rohroberfläche aufgrund von Carburierung, und ein ständiger Carburierungs/Oxidations-Zyklus beschleunigt die Korrosion; beide Faktoren verringern die erwartete Lebensdauer des Reaktors.

Übliche Verfahren zur verminderten Koks-bildung und Carburierung in Wasserdampf-Krackschlangen erfolgen unter Wasserdampfvorbehandlung der Oberfläche zur besseren Bildung einer schützenden Oxidhaut. Die Wasserdampfverdünnung der Kohlenwasserstoffdämpfe ist auch zur Verminderung des homogenen Verkoksens angewendet worden. Auch Schwefelverbindungen wurden den Verfahrensgasen zum Vergiften aktiver Nickelstellen und damit zum Inhibieren einer Metallstaubkorrosion beim Wasserdampfreformieren verwendet. Die Koks-bildungsgeschwindigkeit (CFR) ist jedoch unter sehr scharfen Bedingungen noch immer schnell, und eine Betriebsdauer von etwa 30 Tagen ist als Norm akzeptiert worden.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist daher die Behandlung solcher Rohre bzw. Leitungen zur Erhöhung ihrer Carburierungsbeständigkeit und verminderten Neigung, die Koks-bildung zu katalysieren,

wodurch die Betriebsdauer des Ofens und die Lebenserwartung der Schlangen erhöht wird.

Es wurde nun gefunden, daß man eine verminderte Koksbildung erreicht, indem man chemisch inerte und hoch wärmefestige Oberflächenfilme aus Kieselsäure auf der Substratoberfläche bildet, die die katalytische Wirksamkeit dieser Oberflächen verringert.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Bildung schützender Filme auf einer gegen Koksbildung anfälligen Substratoberfläche ist nun dadurch gekennzeichnet, daß man auf der Substratoberfläche eine Schicht aus Kieselsäure durch thermische Zersetzung eines Alkoxysilans in der Dampfphase in Berührung mit der Substratoberfläche abscheidet.

Das Verfahren eignet sich zum Schutz von Metalloberflächen, wie Gußstahl, hoch und niedrig legierte Stähle und insbesondere für Legierungen, die bei der Konstruktion von Reaktoren für Kohlenwasserstoffumwandlungen bei hoher Temperatur, z.B. bei der Herstellung von Äthylen durch Cracken, für die beim Oxidieren, Reduzieren oder im Meer verwendeten Gasturbinenkompressoren, fortgeschrittene, gasgekühlte Reaktoraustauscheroberflächen und für Reaktorrohre, wie sie bei der Herstellung von Vinylchlorid aus Dichloräthan verwendet werden, eingesetzt werden. Diese Legierungen enthalten gewöhnlich Nickel, Chrom oder Eisen. Geeignete Legierungen, die erfindungsgemäß behandelt werden können, sind z.B. hoch legierte Stähle, wie "Inconel"® , "Incoloy"® und Materialien vom AISI 310/HK 40 Typ. Andere nicht so hochwertige "rostfreie" Stähle, wie die Legierungstypen 321, 304 und 316 können ebenfalls erfindungsgemäß

mit Vorteil behandelt werden.

Die Alkoxysilane, die zum Abscheiden der Kieselsäureschicht auf der Substratoberfläche verwendet werden können, sind zweckmäßig Mono-, Di-, Tri- oder Tetraalkoxysilane und die teilweise hydrolysierten oder polymerisierten Produkte derselben. Diese enthalten vorzugsweise etwa 1-15 Kohlenstoffatome in der Alkoxygruppe. Von diesen werden die Tetraalkoxysilane, insbesondere Tetraäthoxysilan, besonders bevorzugt.

Für eine maximale Wirkung der Alkoxysilane, die zum Abscheiden der Kieselsäureschicht auf der Substratoberfläche verwendet werden, ist es zweckmäßig, das Alkoxysilan in den Strom eines Trägersgases, z.B. Gase, wie Stickstoff, Helium und Argon, die unter den Reaktionsbedingungen inert sind, oder oxigenierte Gase, wie Kohlendioxid, Wasserdampf, Stickstoffoxide und Schwefeloxide, die unter den Reaktionsbedingungen mild oxidierend sind, zu verdampfen. Der Trägergasstrom kann eine Mischung aus inerten und mild oxidierenden Gasen sein. Die beste Mischung hängt ab von den Betriebsbedingungen, dem nötigen Maß an Überzugsbildung und dem gewünschten Maß des Alkoxysilanverbrauches.

Die zur Bildung der Kieselsäureschicht erforderliche Alkoxysilanmenge hängt ab von der Natur des Substrates und der notwendigen Dicke der Schicht. Die Alkoxysilankonzentration im Trägergas liegt zweckmäßig unter 10,0 % Vol/Vol., vorzugsweise zwischen 0,05-1,5 % Vol./Vol.

Die Temperatur zur Durchführung der Abscheidung kann zwischen 200-1200°C. liegen, die Abscheidung wird jedoch vorzugsweise

zwischen 600-900°C. durchgeführt; vorzugsweise wird bei atmosphärischem Druck gearbeitet.

Wo ein mild oxidierendes Gas, wie  $\text{CO}_2$  oder Wasserdampf, als Trägergaskomponente verwendet wird, kann dessen zur Abscheidung erforderliche Menge in weiten Grenzen in Abhängigkeit von der Natur des Substrates variieren. Die Menge liegt zweckmäßig zwischen 5-100 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 30-100 Vol.-% des gesamten Trägergasstromes.

Manchmal kann es zweckmäßig sein, die Substratoberfläche vor der Behandlung mit einem Alkoxysilan vorzuoxidieren. Dies kann man erreichen, indem man einige Minuten eine  $\text{Gas/O}_2$  Flamme verwendet und dann auf hohe Temperatur, z.B. 800°C., in Anwesenheit von Wasserdampf erhitzt. Diese Vorstufe soll eine haftende matt-schwarz Oberfläche ("matt-black oxide surface") liefern, die in Aussehen und Zusammensetzung der inneren Oberfläche der Leitungen im Brennofen ähnlich ist. In einer Anlage ist eine solche Behandlung vermutlich jedoch nicht notwendig, weil angenommen wird, daß der Oxidhaftfilm bereits gebildet worden ist. Wenn eine oxidative Vorbehandlung des Ofens als notwendig erachtet wird, kann dies durch jede Kombination von Oxidationsbehandlungen, wie Flammbehandlung oder Erhitzen in einer oxidierenden Atmosphäre, wie  $\text{CO}_2$  oder  $\text{H}_2\text{O}$ , zur Bildung eines dünnen, haftenden Oxidfilmes erfolgen.

Die Wirksamkeit dieser Behandlung in einem Krackerrohr wird durch die in Fig. 1 gezeigte Koksbildungsgeschwindigkeit (CFR) dargestellt.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die vorliegende Erfindung, ohne sie zu beschränken.

### B e i s p i e l 1

#### a) Verfahren zum Kieselsäureüberziehen

Eine Probe von frisch geschnittenem HK 40 rostfreien Stahl wurde durch 2 Minuten lange Verwendung einer Gas/Sauerstoff-Flamme voroxidiert und in ein Kieselsäuregefäß gegeben. Danach wurde einige Stunden bei 800°C. in 75-%igem Wasserdampf (mit Stickstoff als inertes Verdünnungsmittel) behandelt. Dadurch erhielt man eine "matt black oxide surface"

ähnlich wie in Ofenrohren. Dann wurde dieses voroxidierte Metall in fließendem Wasserdampf (50 %) und Tetraäthoxysilan (0,5 %), wobei der Rest aus N<sub>2</sub> bestand, 4,5 Stunden auf 740°C. erhitzt. Die überzogene Probe wurde auf Zimmertemperatur abkühlen gelassen, wodurch man eine 2 µm dicke Kieselsäureschicht auf der Metalloberfläche erhielt.

#### b) Verfahren zur Bestimmung der Koksbildungsgeschwindigkeit

Das obige, kieselsäureüberzogene Metall wurde in eine Kammer gegeben und die Temperatur in einer Atmosphäre aus 60 ccm/min Stickstoff auf 900°C. erhöht. Bei dieser Temperatur wurden 57 ccm/min Äthan zusammen mit 124 ccm/min Wasserdampf eingeführt und die Koksbildungsgeschwindigkeit durch einen automatischen Mikroausgleich verfolgt. Nach 1 Stunde wurde die Temperatur gesenkt und die Mengen bei 860°C., 880°C. und so weiter bis 980°C. in Abständen von 0,5-1 Stunde bestimmt. Das Verfahren wurde mit unbehandeltem HK 40 Stahl wiederholt. Die Ergebnisse sind in Fig. 1 aufgeführt.

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde mit 57 ccm/min Äthan und 249,0 ccm/min Wasserdampf wiederholt, wobei die Ergebnisse ähnlich wie für Beispiel 1 (Fig. 1) waren.

Beispiel 3

Beispiel 2 wurde unter Verwendung einer zusätzlichen schwereren Beschickung, nämlich  $3\frac{1}{4}$  ccm/min Hexan wiederholt. Man erhielt dieselben Ergebnisse wie vorher, wobei die gemessenen Geschwindigkeiten sehr ähnlich waren.

Aus den Ergebnisse wird klar, daß die Verkokungsgeschwindigkeit auf mit Kieselsäure überzogenen Stahl 2- bis 8-fach langsamer ist als beim Stahl selbst, und zwar innerhalb des derzeit interessanten Temperaturbereiches.

auf Zimmertemperatur  
Trotz des schnellen Abkühlens/vom Erhitzen auf 740°C. auf 980°C. beim Verkokungstest und bei einem zweiten schnellen Abkühlen auf Zimmertemperatur zeigten Elektronenmikroskopraufnahmen kein Lösen des Überzuges.

Beispiel 4

Eine 5-m-Schlange aus "Incoloy 800" mit 7,5 Umdrehungen (9,5 mm OD 20 swg) wurde bei 740-760°C. 30 Minuten in 2 l/sec Wasserdampf (Dampf bei 750°C.) vorbehandelt. Dann wurde das Rohr durch Einführen von 0,26 % Vol./Vol. Tetraäthoxysilan in den Wasserdampf für die Dauer von 25 Minuten überzogen. Proben wurden von den Rohrwänden in Abständen vom Eingang und Ausgang mit Gebieten nahe bei den Ofenwänden und von diesen entfernt geschnitten. Der Film auf dem Rohr war von einheitlicher Dicke (etwa 2  $\mu$ m) mit dem Aussehen zusammenlaufender (oder übereinander liegenden) Kügelchen; diese hatten einen unterschiedlichen Durchmesser,



was jedoch die Filmkontinuität nicht beeinträchtigte.

Beispiel 5

"Incoloy 800". Rohre (9,5 mm äußerer Durchmesser 20 swg) wurden in  $\text{CO}_2$  1,4 Stunden bei  $680-860^\circ\text{C}$ ., das mit  $36,1 \text{ l/min}$  ( $42,2 \text{ m/sec}$ ) floß, vorbehandelt. In das Kohlendioxid wurden 0,7 Gew.-% Tetraäthoxysilan eingeführt und die Behandlung 40 Minuten fortgesetzt, wobei das Rohr zwischen  $680-750^\circ\text{C}$ . gehalten wurde. Danach wurde das Rohr in fließendem Kohlendioxid abgekühlt und ein Teil zur Untersuchung entfernt. Die Elektronenmikroskop-rasteraufnahme des gebildeten Filmes zeigte die Struktur mit übereinander liegenden Kügelchen wie beim vorherigen Film ohne Risse aufgrund von Versagen.

Beispiel 6 bis 8

Beispiel 5 wurde mit geringen Änderungen der Fließgeschwindigkeit usw. wiederholt, die zusammen mit den Ergebnissen in der folgenden Tabelle aufgeführt sind.

Wie ersichtlich, ist das erfindungsgemäße Verfahren eindeutig für Substratoberflächen, die gegen eine Koksbildung anfällig sind, günstig. Weiterhin ist es vorteilhaft für andere Oberflächen, z.B. solche, die gegen eine schwefelinduzierte Korrosion oder Oxidation bei hoher Temperatur anfällig sind.

Beisp.	Behandlung	* Fließgeschw. l./min (Reakt.-geschwind. m/sec) ** +	Einführungsgeschw. d. Tetraäthoxysilans ccm/std Vol.-% Gew.-%	Temp. °C.
6	1 std CO <sub>2</sub> Vorbehandlung + SiO <sub>2</sub> Überziehen (6 min; 6 ccm)	83,54 (97,71)	60,1 (0,14) 0,66	620-768
7	1 std CO <sub>2</sub> Vorbehandlung + SiO <sub>2</sub> Überziehen (24 min; 24 ccm)	83,54 (97,71)	60,1 (0,14) 0,66	690-760
8	1 std CO <sub>2</sub> Vorbehandlung mit Vermin- derung der Fließgeschwind. von 84 auf 54 l/min + SiO <sub>2</sub> Überziehen (12 min, 6 ccm)	53,82 (62,95)	30,0 (0,10) 0,47	670-770

\* Das SiO<sub>2</sub> Überziehen erfolgte immer bei 750°C.

\*\* Rohr mit 7,6 mm innerem Durchmesser und 0,454 cm<sup>2</sup> Querschnitt

+ die Geschwindigkeit erlaubt die Expansion bei der gezeigten Reaktionstemperatur

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1.- Verfahren zum Bilden eines schützenden Filmes auf einer gegen Koksbildung anfälligen Substratoberfläche, dadurch gekennzeichnet, daß man auf der Substratoberfläche eine Schicht Kieselsäure durch thermische Abscheidung eines Alkoxysilans in der Dampfphase in Berührung mit der Substratoberfläche ablagert.
- 2.- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Substratoberfläche Gußstahl oder hoch oder niedrig legierter Stahl mit einem oder mehreren Metallen aus der Gruppe von Nickel, Chrom und Eisen ist.
- 3.- Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkoxysilan ein Mono-, Di-, Tri- oder Tetraalkoxysilan oder ein teilweise hydrolysiertes oder polymerisiertes Produkt derselben verwendet wird.
- 4.- Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkoxysilan Tetraäthoxysilan oder ein teilweise hydrolysiertes oder polymerisiertes Produkt desselben verwendet wird.
- 5.- Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkoxysilan in einen Trägergasstrom verdampft wird.
- 6.- Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Trägergasstrom ein mild oxidierendes Gas, wie Kohlendioxid oder Wasserdampf, umfaßt.
- 7.- Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkoxysilan im Trägergas in einer Konzentration unter 10 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 0,05-1,5 Vol.-%, anwesend ist.

8.- Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Abscheidung bei einer Temperatur zwischen 200-1200°C., vorzugsweise zwischen 600-900°C., erfolgt.

9.- Verfahren nach Anspruch 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der mild oxidierenden GasKomponente in dem zur Abscheidung verwendeten Trägergas zwischen 5-100 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 30-100 Vol.-%, des gesamten Trägergasstromes liegt.

10.- Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Substratoberfläche vor der Behandlung mit dem Alkoxy-silan bei erhöhter Temperatur voroxidiert wird.

Der Patentanwalt:

12  
Leerseite

C23C

11-00

AT:31.03.1976

OT:21.10.1976

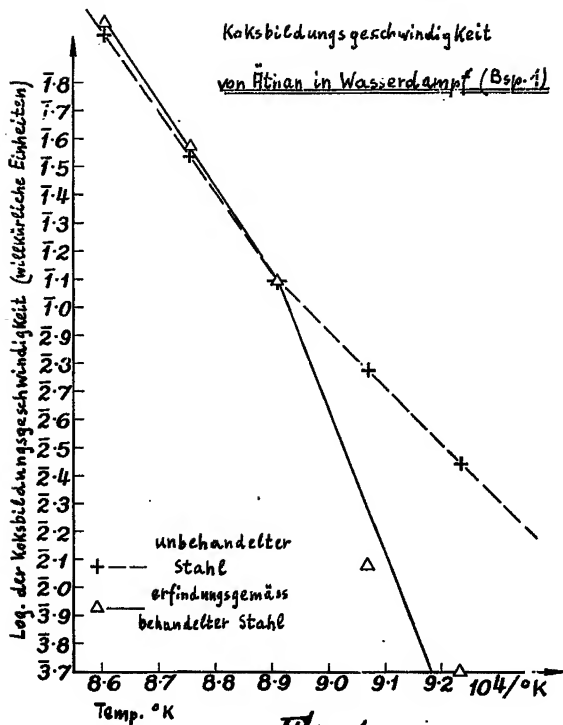


Fig. 1

## United States Patent [19]

[11]

4,099,990

Brown et al.

[45]

Jul. 11, 1978

[54] METHOD OF APPLYING A LAYER OF  
SILICA ON A SUBSTRATE

[56]

## References Cited

## U.S. PATENT DOCUMENTS

[75] Inventors: David Emmerson Brown; John Trevor  
Kent Clark, both of Weybridge; John  
James McCarroll, Camberley;  
Malcolm Leslie Sims,  
Walton-on-Thames, all of England

3,003,857 10/1961 Carl ..... 44/58  
3,013,897 12/1961 Capery et al. .... 428/450  
3,013,898 12/1961 Dempcy ..... 427/318  
3,150,015 9/1964 Boyer et al. .... 427/376  
3,170,865 2/1965 Allen et al. .... 208/48  
3,445,280 5/1969 Tokuyama et al. .... 427/95  
3,532,539 10/1970 Tokuyama et al. .... 427/95  
3,556,841 1/1971 Iwasa et al. .... 427/95  
3,607,378 9/1971 Ruggiero ..... 427/95  
3,934,060 1/1976 Burt et al. .... 427/248

[73] Assignee: The British Petroleum Company  
Limited, London, England

## FOREIGN PATENT DOCUMENTS

[21] Appl. No.: 669,636

812,249 5/1969 Canada ..... 427/226  
6,907,435 7/1969 Netherlands ..... 427/226  
1,332,569 10/1973 United Kingdom ..... 427/226

[22] Filed: Mar. 23, 1976

[30] Foreign Application Priority Data

Apr. 7, 1975 [GB] United Kingdom ..... 14145/75

Primary Examiner—Ronald H. Smith  
Assistant Examiner—Sadie L. Childs  
Attorney, Agent, or Firm—Brooks, Haidt, Haffner &  
Delahunty

[51] Int. Cl.<sup>2</sup> ..... C23C 11/10

[57] ABSTRACT

[52] U.S. Cl. .... 148/6.35; 427/248 A;  
427/248 H; 427/315; 427/318; 427/376 D;  
428/450

Substrate surfaces are rendered resistant to coking by  
vaporizing an alkoxysilane in contact with the surface  
to form a protective layer of silica thereon.

[58] Field of Search ..... 427/95, 248 R, 248 H,  
427/248 A, 315, 318, 376 D, 387, 226; 428/450,  
457; 148/6.35

9 Claims, 1 Drawing Figure

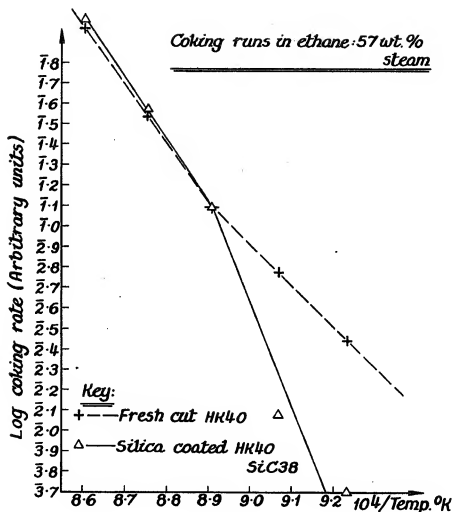


Fig. 1



# METHOD OF APPLYING A LAYER OF SILICA ON A SUBSTRATE

The present invention relates to a process for forming protective surface films on the inner surface of reactor tubes and coils.

Tubes and coils used in high temperature reaction systems involving carbonaceous material e.g. hydrocarbon conversion reactions by thermal cracking are prone to coking and carburisation. Such reactions are frequently used not only to obtain olefins, particularly ethylene by cracking, and motor fuels from petroleum sources by conversion of heavy feedstocks but also to obtain products such as vinyl chloride from dichloroethane. Inevitably, such reactions are accompanied by coke formation inside the cracking tubes, resulting in a restricted flow of the reaction material and reduced heat transfer from the tube metal to the process gas. This necessitates raising the tube metal temperature to maintain a constant gas temperature and production rate. The tube metal temperature therefore increases as coke formation progresses and this is a limiting factor for reactor on-stream time-efficiency. When the coil metal temperature reaches the maximum allowable value for safe operation it is taken off-stream for de-coking with consequent loss of production. Coke formation also causes damage to the inner surface of the tube owing to carburisation and frequent exposure to the carburisation/oxidation cycle also accelerates corrosion, both of which reduce reactor life expectancy.

Conventional methods used to reduce coke formation and carburisation in steam-cracking coils involve steam pre-treatment of the surface to promote formation of a protective oxide skin. Steam dilution of the hydrocarbon vapours has also been used to reduce the level of homogeneous coking. Also, sulphur compounds are added to the process gases to poison active nickel sites and so inhibit steam reforming metal-dusting corrosion. However, the coke formation rate (CFR) is still rapid under high severity conditions, and run lengths of about 30 days have been accepted as the norm.

It is, therefore, an object of the present invention to subject such tubes to treatment so as to increase their carburisation resistance and reduce their tendency to catalyse coke formation, thereby increasing furnace on-stream run lengths and the life expectancy of the coil.

It has now been found that the reduction in coke formation may be achieved by the formation of chemically inert and highly refractory surface films of silica on the substrate surface, such films reducing the surface catalytic activity of said surfaces.

Accordingly, the present invention is a process for forming protective films on a substrate surface susceptible to coke formation comprising depositing on the substrate surface a layer of silica by thermal decomposition of an alkoxy silane in the vapour phase in contact with the substrate surface.

The process is suitable for protecting surfaces of metals such as mild steel, high alloy steel and low alloy steel; and especially for alloys used in construction of reactors for high temperature hydrocarbon conversion reactions such as during the production of ethylene by cracking, gas turbine compressors used in oxidising, reducing or marine environments, advanced gas-cooled reactor exchanger surfaces and for reactor tubes such as those used in the production of vinyl chloride from

dichloroethane. Such alloys usually contain nickel, chromium or iron. Suitable examples of alloys which may be subjected to treatment according to the process of the present invention include high alloy steels such as Inconel (Registered Trade Mark), Incoloy (Registered Trade Mark) and AISI310/HK 40 grade materials. Other lower grade "stainless" steels such as type 321, 304 and 316 alloys may also benefit by such treatment.

The alkoxy silanes which may be used to deposit the layer of silica on the substrate surface are suitably mono-, di-, tri- or tetra-alkoxy silanes and the partially hydrolysed or polymerised products thereof. These contain preferably between 1 and 15 carbon atoms in the alkoxy group. Of these tetra-alkoxy silanes are most suitable and tetra-ethoxy silane is most preferable.

In order to maximise the efficiency of the alkoxy silane deployed for depositing the silica layer on the substrate surface, it is preferable to vapourise the alkoxy silane into a carrier gas stream, e.g. gases such as nitrogen, helium and argon which are inert under the reaction conditions, or, oxygenated gases such as carbon dioxide, steam, nitrogen oxides and oxides of sulphur which are mildly oxidising under the reaction conditions. The carrier gas stream may be a mixture of the inert and mildly oxidising gases. The best mixture will depend on operational constraints, the required rate of coating formation and degree of consumption of the alkoxy silane desired.

The amount of alkoxy silane required for the formation of the layer of silica would depend upon the nature of the substrate and the thickness of the layer required. The concentration of alkoxy silane in the carrier gas is suitably less than 10.0% v/v, preferably between 0.05 and 1.5% v/v.

The temperature at which the deposition is carried out may be between 200° and 1200° C, but it is preferable to carry out the deposition between 600° and 900° C. The deposition is preferably carried out at atmospheric pressure.

Where a mildly oxidising gas such as CO<sub>2</sub> or steam is used as a carrier gas component, the amount of the oxidising gas required for the deposition may vary between a wide range depending upon the nature of the substrate. It is suitably between 5 and 100% and preferably between 30 and 100% by volume of total carrier gas stream.

In certain cases it may be desirable to preoxidise the substrate surface prior to treatment with an alkoxy silane. This may be achieved by using a gas/O<sub>2</sub> flame for a few minutes followed by heating at high temperature, e.g. 800° C, in the presence of steam. This preliminary step is designed to give an adherent matt-black oxide surface which is similar in appearance and composition to the inner surface of furnace tubes. Such treatment is unlikely to be necessary in a plant because it is thought that the adherent oxide film will have already been formed. In general if it is felt necessary to carry out an oxidative pre-treatment of the surface, this may be achieved by any combination oxidation treatments, such as flaming or heating in an oxidising atmosphere such as CO<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>O to provide thin, adherent oxide films.

The effectiveness of this treatment on cracker tube is demonstrated by the coke formation rate (CFR) shown in the FIGURE.

The invention is further illustrated with reference to the following Examples.

## EXAMPLE 1

## (a) Procedure for Silica Coating

A sample of fresh cut HK 40 grade stainless steel was preoxidized using a gas/oxygen flame for 2 minutes and placed in a silica vessel. This was followed up by treatment at 800° C in 75% steam (with nitrogen as inert diluent) for several hours. This gave a matt-black oxide surface similar to that of furnace tubes. This preoxidized metal was then heated in flowing steam (50%) and tetraethoxy silane (0.5%), N<sub>2</sub> balance, at 740° C for 4.5 hr. The coated sample was thereafter allowed to cool to ambient temperature leaving a silica layer of 2  $\mu$ m thickness on the metal surface.

## (b) Procedure for determining the Coke Formation Rate

The silica coated metal as described was mounted in a chamber and the temperature raised to 900° C in an atmosphere of nitrogen (60 ml/min). At that temperature ethane (57 ml/min) was injected together with steam (124 ml/min), and the coking rate followed on an automatic microbalance. After 1 hour the temperature was dropped and rates determined at 860°, 880° and so on up to 980° at 0.5-1 hr. intervals. The procedure was repeated using untreated HK40. The results are plotted in FIG. 1.

## EXAMPLE 2

Example 1 was repeated using ethane (57 ml/min) and steam (249.0 ml/min).

The results were similar to that in FIG. 1 for Example 1.

## EXAMPLE 3

Example 2 was repeated using an additional heavier feed which was hexane (34.4 ml/min).

The results obtained were the same as before with the measured rates being very similar.

From the results it is clear that the coking rate on silica coated steel is between 2 and 8 times slower than on steel itself within the temperature range now of interest.

Despite rapid cool down to ambient from 740° C heating to 980° C in coking tests and at a second rapid cooling to ambient, the scanning electron microscope investigations show no detachment of the coating.

## EXAMPLE 4

A 7½ turn 5-meter coil of Incoloy 800 (½ inch OD 20 swg) tubing was pretreated at 740°-760° C for 30 minutes in 2 liters/sec of steam (vapour at 750° C). The tube was then coated by injecting 0.26 v/v tetraethoxysilane into the steam for 25 minutes. Samples were cut from the tubing walls at intervals from the inlet to the exit with areas at points close to and away from the furnace walls. The film on the tube was of uniform thickness (circa 2  $\mu$ m) with the appearance of coalescing (or overcrowded) balls. Variations in the diameter of the balls were observed but had no effect on the film continuity.

## EXAMPLE 5

Incoloy 800 (½ inch OD 20 swg) tubing was pre-treated in CO<sub>2</sub> for 1.4 hours at 680°-760° C flowing at 36.1 liter/min (42.2 m/sec). Tetraethoxysilane 0.7 wt. % was injected into the carbon dioxide and the treatment was continued for 40 minutes with the tube being maintained between 680°-760° C. After this time the tube was cooled in flowing carbon dioxide and a portion removed for examination. Scanning electron micro-

copy of the film produced showed the overcrowded ball structure of previous films with no cracks resulting from failure.

## EXAMPLES 6-8

Examples 6-8 were carried out in a manner similar to Example 5 with minor variations in flow rate, etc. These variations and the results obtained are tabulated below.

Ex.	Treatment ++	Flow Rate l/min oxygen vel- ocity m/s	ml/h	Tetraethoxy Silane injection rate (vol. % wt. %)	Temp °C
6	1 h CO <sub>2</sub> pre-treatment + SiO <sub>2</sub> coating (6 mins 6ml)	83.54 (97.71)	60.1	(0.14)0.66	620 -768
7	1 h CO <sub>2</sub> pre-treatment + SiO <sub>2</sub> coating (24 mins, 24 ml)	83.54 (97.71)	60.1	(0.14)0.66	690 -760
8	1 h CO <sub>2</sub> pre-treatment while reducing flow rate from 84-54 l/min + SiO <sub>2</sub> coating (12 mins, 6 ml)	53.82 (62.95)	30.0	(0.10)0.47	670 -770

+ All SiO<sub>2</sub> coatings at 750° C

\* Tube ID 7½ mm Cross-Section = 0.454 cm<sup>2</sup>

+ Flow rates for gas are at reactor entrance rates

The process of the present invention is clearly beneficial to substrate surfaces susceptible to coking. It is, however, expected that such treatment could be beneficial to other surfaces such as those susceptible to sulphur induced corrosion or high temperature oxidation.

We claim:

1. A process for forming protective films on a nickel, chromium or iron alloy substrate surface susceptible to coke formation, comprising first preoxidizing said surface at an elevated temperature and then depositing on said preoxidized substrate surface a layer of silica by thermally decomposing an alkoxy silane vapor in a carrier gas in contact with the preoxidized substrate surface.

2. A process as defined in claim 1 wherein said substrate surface is preoxidized at elevated temperatures in an oxidizing atmosphere of carbon dioxide or steam.

3. A process according to claim 1 wherein the alkoxy silane is selected from mono-, di-, tri- and tetra alkoxy-silane and the partially hydrolysed or polymerised products thereof.

4. A process according to claim 3 wherein the alkoxy silane is tetraethoxysilane.

5. A process according to claim 1 wherein the alkoxy-silane is vapourised into a carrier gas stream selected from carbon dioxide, steam, nitrogen, helium and argon.

6. A process according to claim 5 wherein the concentration of the alkoxy-silane in the carrier gas is less than 10% by volume.

7. A process according to claim 5 wherein the concentration of the alkoxy-silane in the carrier gas is between 0.05 and 1.5% by volume.

8. A process according to claim 1 wherein the silica layer is deposited on the substrate surface at a temperature between 200° and 1200° C.

9. A process according to claim 1 wherein the silica layer is deposited on the substrate surface at a temperature between 600° and 900° C.

\* \* \* \* \*